(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3564805号
(P3564805)
(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C07C 53/21	C07C 53/21
C07C 51/09	C07C 51/09
C07C 51/353	C07C 51/353
C07C 57/52	C07C 57/52
C07C 323/52	C07C 323/52

請求項の数 3　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-186798
(22)出願日　平成7年7月24日(1995.7.24)
(65)公開番号　特開平8-283195
(43)公開日　平成8年10月29日(1996.10.29)
審査請求日　平成12年6月6日(2000.6.6)
(31)優先権主張番号　特願平7-28486
(32)優先日　平成7年2月16日(1995.2.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

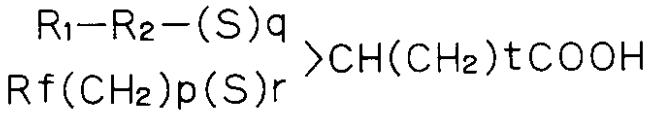
(73)特許権者　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100103355
弁理士　坂口　智康
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(72)発明者　貝　義昭
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

審査官　星野　紹英

最終頁に続く

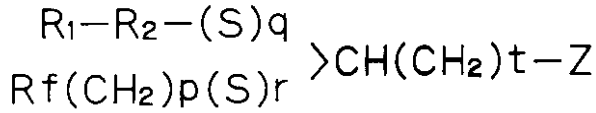
(54)【発明の名称】フロロアルキルカルボン酸とその誘導体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（化１）で示されるフロロアルキルカルボン酸。
【化１】



ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｐは１～１１の整数を示し、ｑ＋ｒは０または１を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。ただし、R_1が脂肪族炭化水素基で、R_2がアルキレン基で、ｑ＋ｒが０で、ｔが０の場合、ｐは３～１１の整数を示す。
【請求項２】
下記一般式（化２）で示されるフロロアルキル化合物であるフロロアルキルカルボン酸誘導体。

【化２】



ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ＺはＣＨ$_2$ＯＨ，ＣＯＣｌ，ＣＯＮＨ$_2$，ＣＨ$_2$ＮＨ$_2$を示し、ｐは１～１１の整数を示し、ｑ＋ｒは０または１を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。ただし、R_1が脂肪族炭化水素基で、R_2がアルキレン基で、ｑ＋ｒが０で、ｔが０の場合、ｐは３～１１の整数を示す。

【請求項３】

請求項１記載のフロロアルキルカルボン酸または請求項２記載のフロロアルキル化合物の少なくとも１種類を含有する撥水剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明はフロロケミカル工業の原料、中間体として有用な新規なフロロアルキルカルボン酸とその誘導体および繊維、紙、木材、皮革、樹脂、ガラス、金属などの基材に撥水、撥油性を付与する撥水剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、同一分子内に２個のパーフロロアルキル基を有する有機化合物としては、下記の一般式が（化３）で示されるパーフロロアルキルカルボン酸が提案されている（特公昭６２－２９４２７号公報）。

【０００３】

【化３】



【０００４】

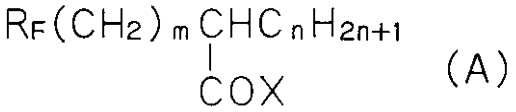
ここで、Ｒｆは炭素数６～１２の直鎖または分岐のパーフロロアルキル基を示し、R_1は炭素数２～４の直鎖または分岐のアルキレン基を示し、R_2は炭素数１または２のアルキル基または－Ｂ－ＣＯＯＨを示し、Ｂは共有結合または炭素数１～３のアルキレン基を示す。

【０００５】

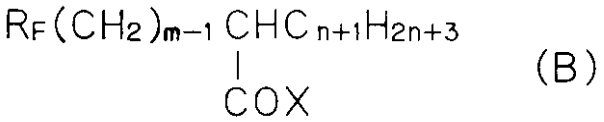
また、同一分子内に一方がパーフロロアルキル基で、他方が脂肪族アルキル基である分子鎖と極性基を有し、これらの各基が互いに炭素－炭素の共有結合でつながっている有機化合物の従来例としては下記の一般式が（化４）で示されるパーフロロ化合物の混合物（Ａ／Ｂのモル比は０．１～１０）が提案されている（特公平２－５９１３１号公報）。

【０００６】

【化４】

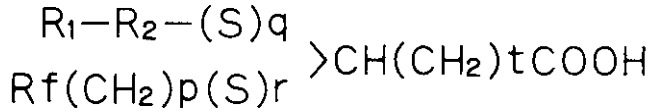


(A)



(B)

【０００７】
ここで、R_Fは炭素数４～１２の線状または分岐のパーフロロアルキル基を示し、ｍは１または２の整数を示し、ｎは４～１１の整数を示し、ＸはＯＨ基もしくはNR_1R_2基を示し、後者の場合R_1とR_2は同じでも違っていても良いが各々水素原子もしくはメチル基を示す。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、上記従来の（化３）で示されるパーフロロアルキルカルボン酸は２個のイオウ原子を撥水基（Ｒｆ－R_1）に有しているため、これを撥水剤に用いた場合には基材に充分な撥水性を付与することができないという問題があった。また、上記従来の（化４）で示されるパーフロロ化合物の混合物は一方の分子鎖が親油性の脂肪族アルキル基に限定されているため、これを撥水剤に用いた場合には基材に種々な撥油性を付与することができないという問題があった。
【０００９】
本発明の物質は上記の従来の問題を解決するもので、同一分子内に一方がフロロアルキル基またはフロロアルケニル基で、他方が脂肪族炭化水素基、フロロアルキル基またはフロロアルケニル基である分子鎖と極性基を有し、この分子鎖のいずれか一方にのみ１個のイオウ原子を含有するか、もしくはイオウ原子を含有しない分子構造であり、これらの各基と結合するアルキレン基の炭素数を幅広く変化させることができる新規なフロロアルキルカルボン酸とその誘導体および繊維、紙、木材、皮革、樹脂、ガラス、金属などの基材に充分な撥水性と適度な撥油性を付与する撥水剤の提供を目的とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
上記の目的を達成するための本発明の物質は一般式が（化５）で示されるフロロアルキルカルボン酸とその誘導体の一般式が（化６）で示されるフロロアルキルアルコール、フロロアルキルカルボン酸クロライド、フロロアルキルカルボン酸アミドおよびフロロアルキルアミンである。
【００１１】
【化５】

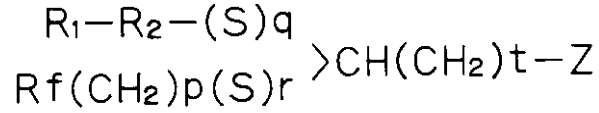


【００１２】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｐは１～１１の整数を示し、ｑ＋ｒは０または１を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。ただし、

R_1が脂肪族炭化水素基で、R_2がアルキレン基で、ｑ＋ｒが０で、ｔが０の場合、ｐは３～１１の整数を示す。

【００１３】

【化６】



【００１４】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ＺはCH_2OH，ＣＯＣｌ，$CONH_2$，CH_2NH_2を示し、ｐは１～１１の整数を示し、ｑ＋ｒは０または１を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。ただし、R_1が脂肪族炭化水素基で、R_2がアルキレン基で、ｑ＋ｒが０で、ｔが０の場合、ｐは３～１１の整数を示す。

【００１５】

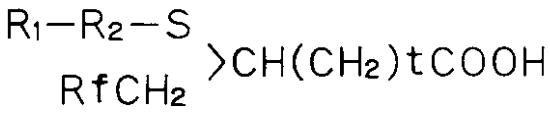
溶媒への溶解性などの取扱いの容易性の点で、Ｒ１は好ましくは炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基が適しており、Ｒｆは好ましくは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基が適している。ｐは好ましくは１～１１の整数が適しており、ｔは好ましくは０または１～８の整数が適している。ｐおよびｔに関する好適な範囲は製造原料の経済性の点に基づいており、技術的にはこの範囲以上の炭素数のものでも製造が可能である。

【００１６】

本発明の物質に包含される一般式が（化７）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化８）で示されるモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステルと一般式が（化９）で示されるチオールを塩基を触媒として反応させ、一般式が（化１０）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを合成した後、このフロロアルキルカルボン酸エステルを常法によりエステル加水分解をさせることで実現される。

【００１７】

【化７】

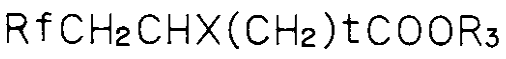


【００１８】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。

【００１９】

【化８】



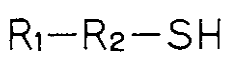
【００２０】

ここで、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、Ｒ

$_3$は脂肪族炭化水素基を示し、ＸはＢｒまたはＩを示し、ｔは０または１～８の整数を示す。

【００２１】

【化９】

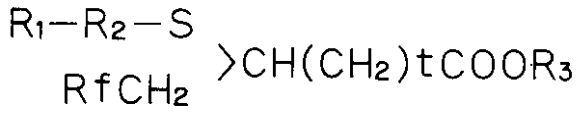


【００２２】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示す。

【００２３】

【化１０】



【００２４】

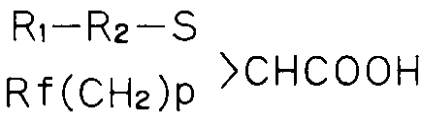
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。

【００２５】

本発明の物質に包含される一般式が（化１１）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化１２）で示されるα－ハロ－フロロアルキルカルボン酸と一般式が（化９）で示されるチオールを塩基を触媒として反応させることで実現される。

【００２６】

【化１１】

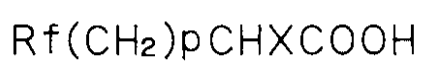


【００２７】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｐは１～１１の整数を示す。

【００２８】

【化１２】



【００２９】

ここで、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ＸはＣｌ，ＢｒまたはＩを示し、ｐは１～１１の整数を示す。

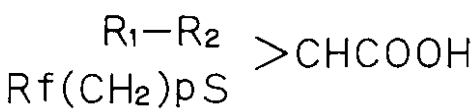
【００３０】

本発明の物質に包含される一般式が（化１３）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製

造方法は、一般式が（化１４）で示されるα－ハロ－アルキルカルボン酸と一般式が（化１５）で示されるチオールを塩基を触媒として反応させることで実現される。

【００３１】

【化１３】

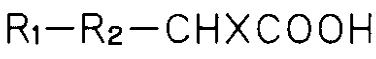


【００３２】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｐは１～１１の整数を示す。

【００３３】

【化１４】

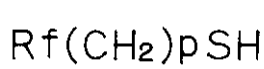


【００３４】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、R_2は炭素数１～１１のアルキレン基またはアルケニレン基を示し、ＸはＣｌ，ＢｒまたはＩを示す。

【００３５】

【化１５】



【００３６】

ここで、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｐは１～１１の整数を示す。

【００３７】

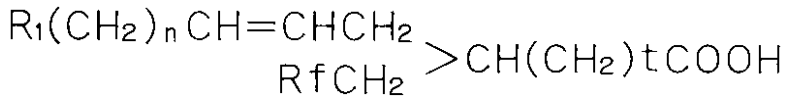
一般式が（化７）、（化１１）および（化１３）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造における塩基触媒としては、$NaCO_3$，KCO_3などのアルカリ金属炭酸塩、$Ca(CO_3)_2$，$Mg(CO_3)_2$などのアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属のアルコキシドなどの適用が可能であり、その溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類やテトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が適している。

【００３８】

本発明の物質に包含される一般式が（化１６）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化１７）で示されるモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステルと一般式が（化１８）で示されるα－オレフィンをラジカル開始剤を触媒として反応させ、一般式が（化１９）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを合成した後、このフロロアルキルカルボン酸エステルを塩基触媒により脱ハロ水素化とエステル加水分解をさせることで実現される。

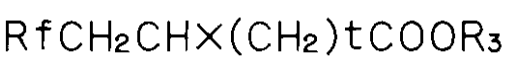
【００３９】

【化１６】



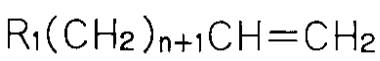
【００４０】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｎは１～８の整数を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。

【００４１】
【化１７】



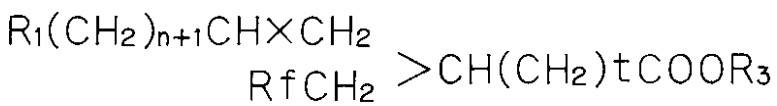
【００４２】
ここで、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、ＸはＢｒまたはＩを示し、ｔは０または１～８の整数を示す。

【００４３】
【化１８】



【００４４】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、ｎは１～８の整数を示す。

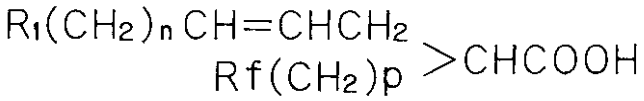
【００４５】
【化１９】



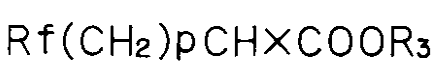
【００４６】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、ＸはＢｒまたはＩを示し、ｎは１～８の整数を示し、ｔは０または１～８の整数を示す。

【００４７】
本発明の物質に包含される一般式が（化２０）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化２１）で示されるα－ハロ－フロロアルキルカルボン酸エステルと一般式が（化１８）で示されるα－オレフィンをラジカル開始剤を触媒として反応させ、一般式が（化２２）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを合成した後、このフロロアルキルカルボン酸エステルを塩基触媒により脱ハロ水素化とエステル加水分解をさせることで実現される。

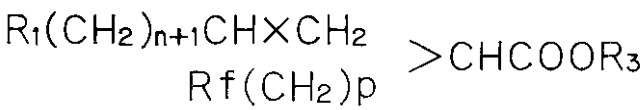
【００４８】
【化２０】



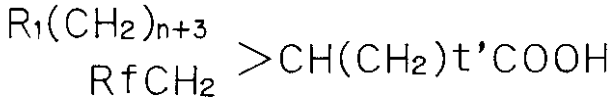
【００４９】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｎは１～８の整数を示し、ｐは１～１１の整数を示す。
【００５０】
【化２１】



【００５１】
ここで、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、ＸはＢｒまたはＩを示し、ｐは１～１１の整数を示す。
【００５２】
【化２２】

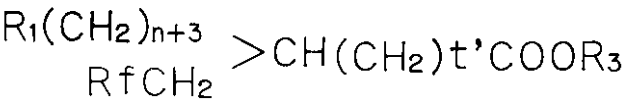


【００５３】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、ＸはＢｒまたはＩを示し、ｎは１～８の整数を示し、ｐは１～１１の整数を示す。
【００５４】
一般式が（化１９）および（化２２）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルの合成におけるラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、過酸化ジ－ｔ－ブチル、クメンヒドロパーオキシド、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸などの適用が可能である。また、その合成における溶媒はパラフィン系炭化水素、芳香族系炭化水素、ハロゲン化炭化水素などの適用が可能であるが、無溶媒であっても良い。
【００５５】
本発明の物質に包含される一般式が（化２３）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化１９）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを金属水素化物により還元させ、一般式が（化２４）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを合成した後、このフロロアルキルカルボン酸エステルを塩基触媒によりエステル加水分解をさせることで実現される。
【００５６】
【化２３】



【００５７】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｎは１～８の整数を示し、ｔ’は１～８の整数を示す。

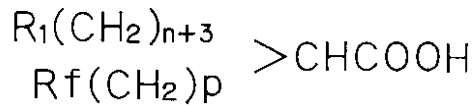
【００５８】
【化２４】



【００５９】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、ｎは１～８の整数を示し、ｔ’は１～８の整数を示す。

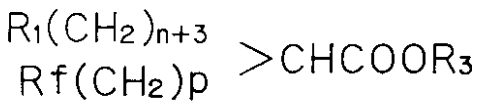
【００６０】
本発明の物質に包含される一般式が（化２５）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化２２）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを金属水素化物により還元させ、一般式が（化２６）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルを合成した後、このフロロアルキルカルボン酸エステルを塩基触媒によりエステル加水分解をさせることで実現される。

【００６１】
【化２５】



【００６２】
ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、ｎは１～８の整数を示し、ｐは１～１１の整数を示す。ただし、R_1が脂肪族炭化水素基の場合、ｐは３～１１の整数を示す。

【００６３】
【化２６】



【００６４】

ここで、R_1は炭素数１～２０のフロロアルキル基、フロロアルケニル基または脂肪族炭化水素基を示し、Ｒｆは炭素数１～２０のフロロアルキル基またはフロロアルケニル基を示し、R_3は脂肪族炭化水素基を示し、ｎは１～８の整数を示し、ｐは１～１１の整数を示す。ただし、R_1が脂肪族炭化水素基の場合、ｐは３～１１の整数を示す。

【００６５】

一般式が（化２４）および（化２６）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステルの合成における金属水素化物としては、$NaBH_4$，$NaBH_3CN$，$LiBH(C_2H_5)_3$などの適用が可能であり、その溶媒としては無水テトラヒドロフラン（無水ＴＨＦ）、無水アルコール、無水ハロゲン化炭化水素や無水芳香族炭化水素が適している。

【００６６】

ところで、一般式が（化１６）、（化２０）、（化２３）および（化２５）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造における塩基触媒としては、ＮａＯＨ，ＫＯＨなどのアルカリ水酸化物、$Ca(OH)_2$，$Mg(OH)_2$などのアルカリ土類水酸化物、$NaCO_3$，KCO_3などのアルカリ炭酸塩、$Ca(CO_3)_2$，$Mg(CO_3)_2$などのアルカリ土類炭酸塩などの適用が可能であり、その溶媒としては水を数％～数１０ｖｏｌ．％含有したアルコール類が適している。

【００６７】

また、一般式が（化２３）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化１６）で示されるフロロアルキルカルボン酸を金属または金属酸化物触媒の存在下で水素添加させることでも実現される。

【００６８】

同様に、一般式が（化２５）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法は、一般式が（化２０）で示されるフロロアルキルカルボン酸を金属または金属酸化物触媒の存在下で水素添加させることでも実現される。

【００６９】

この場合の金属または金属酸化物触媒としては、ラネーニッケル、パラジウムブラック、白金ブラック、酸化パラジウム、酸化白金などの適用が可能であり、その溶媒としてはエーテル類、アルコール類が適している。

【００７０】

なお、本発明のフロロアルキルカルボン酸の誘導体である一般式が（化６）で示されるフロロアルキルアルコール、フロロアルキルカルボン酸クロライド、フロロアルキルカルボン酸アミドおよびフロロアルキルアミンは、それぞれ従来公知の方法により容易に製造することが可能である（特開平２－２８８８４１号公報、特開平５－３３１４７５号公報、特開平６－２９３７０３号公報）。

【００７１】

【作用】

本発明のフロロアルキルカルボン酸とその誘導体は同一分子内に一方がフロロアルキル基またはフロロアルケニル基で、他方が脂肪族炭化水素基、フロロアルキル基またはフロロアルケニル基である分子鎖と極性基を有し、この分子鎖のいずれか一方にのみ１個のイオウ原子を含有するか、もしくはイオウ原子を含有しない分子構造であり、これらの各基と結合するアルキレン基の炭素数を幅広く変化させることができる。

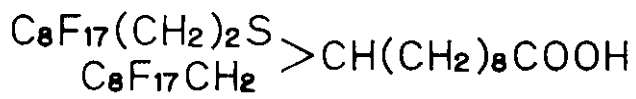
【００７２】

この分子鎖中のイオウ原子の水素結合力は窒素原子や酸素原子に比べると小さいものの炭素－炭素の共有結合に比べると大きいため、分子鎖中のイオウ原子は親水性基として作用する。このため、撥水剤としてはその分子内にイオウ原子を極力少なくするほうが望ましい。

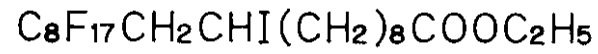
【００７３】

ところで、脂肪族炭化水素基や前記の各基と結合するアルキレン基は親油性であるため、脂肪族炭化水素基をフッ素鎖に変えたりアルキレン基の鎖長を変えたりすることで撥油性を種々に変化させることができる。

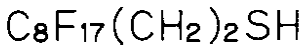
【００７４】
したがって、本発明の撥水剤は繊維、紙、木材、皮革、樹脂、ガラス、金属などの基材に充分な撥水性を付与しつつ、用途に応じて種々に変化させた撥油性または親油性を付与することが出来るので、たとえばこれらの基材に接着性を阻害せずに充分な撥水性と適度な撥油性を付与することも出来る。
【００７５】
【実施例】
（実施例１）
以下、本発明の第１の実施例について具体的に説明する。
【００７６】
本実施例の物質は（化２７）で示されるものである。
【００７７】
【化２７】



【００７８】
（化２７）の物質を（化５）の一般式と比較しながら説明すると、R_1が炭素数８のフロロアルキル基で、Ｒｆが炭素数８のフロロアルキル基で、R_2が炭素数２のアルキレン基で、ｐが１で、ｑが１で、ｒが０で、ｔが８のものである。
【００７９】
つぎに、（化２７）で示される物質の製造方法を説明する。
出発原料は（化２８）で示されるモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステルと（化２９）で示される公知のパーフロロオクチルエタンチオールである。このモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステルはパーフロロアルキルアイオダイドとω－アルケニルカルボン酸エステルから合成されたものである（特開平２－２８８８４１号公報）。
【００８０】
【化２８】



【００８１】
【化２９】



【００８２】
（化２８）で示されるモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステル７４．４ｇ（０．１０モル）とパーフロロオクチルエタンチオール４８．０ｇ（０．１０モル）と炭酸カリウム１３．８ｇ（０．１０モル）とメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）３００ｍｌを撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに採取し、還流下で４８時間撹拌を続けて反応を行った。反応終了後、ＭＩＢＫを減圧留去し、生成した中間体のフロロアルキルカルボン酸エステルに苛性ソーダ４４ｇを溶解した９０ｖｏｌ．％エタノール（蒸留水１０ｖｏｌ．％含有）溶液５００ｍｌを加えて４時間還流した。この溶液を冷却した後、撹拌しながら４規定の塩酸３００ｍｌを除々に加えてからさらに、この溶液を７０℃で２時間撹拌した。つぎに、反応生成物を減圧ろ過した後、酢酸エチル５００ｍｌに溶解し、この溶液を蒸留

水でｐＨが７になるまで繰り返し洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。つぎに、酢酸エチルを留去し、反応生成物をエタノール溶液として０℃で再結晶して融点５２℃の白色固体９２ｇを得た。この白色固体は赤外分光分析（ＩＲ）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）および有機質量分析（ＦＤ－ＭＳ）により、出発原料、中間体および副生成物を含まない（化２７）の式で示されるフロロアルキルカルボン酸であることが判明した。

【００８３】

ＩＲ；カルボン酸の１７００ｃｍ$^{-1}$の吸収ピーク有り（図１）

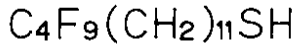
ＧＰＣ；出発原料、中間体および副生成物検出されず

ＦＤ－ＭＳ；ｍ／ｅ　１０８３に主ピーク有り

なお、本実施例では一般式（化５）のR_1が炭素数８のフロロアルキル基で、R_2が炭素数２のアルキレン基の場合の製造方法について説明したが、これと鎖長の異なる場合についても出発原料をパーフロロオクチルエタンチオールに代えて例えば（化３０）を用いることにより同様に（化３１）を製造できる。また、R_1が脂肪族炭化水素基の場合またはR_1がフロロアルケニル基で、R_2がアルケニレン基の場合についても出発原料をパーフロロオクチルエタンチオールに代えて例えばデカンチオールまたは（化３２）を用いることにより同様に（化３３）または（化３４）を製造できる。

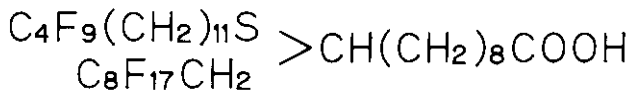
【００８４】

【化３０】



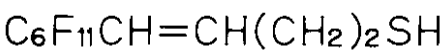
【００８５】

【化３１】



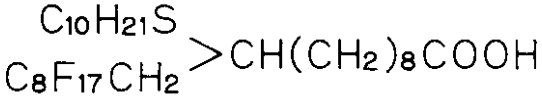
【００８６】

【化３２】



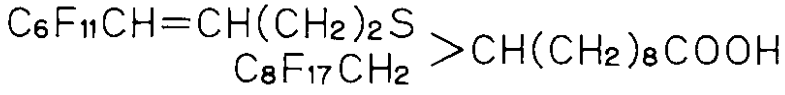
【００８７】

【化３３】



【００８８】

【化３４】



【００８９】

さらに、本実施例では一般式（化５）のｔが８の物質の製造方法について説明したが、ｔがこれ以外の場合についても出発原料を（化２８）に代えて、例えば（化３５）で示されるモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステルを用いることにより同様に（化３６）を製造できる。

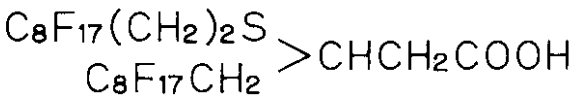
【００９０】

【化３５】



【００９１】

【化３６】



【００９２】

（実施例２）

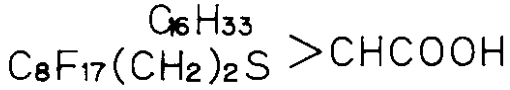
つぎに、本発明の第２の実施例について具体的に説明する。

【００９３】

本実施例の物質は（化３７）で示されるものである。

【００９４】

【化３７】



【００９５】

（化３７）の物質を（化５）の一般式と比較しながら説明すると、R_1側の分子鎖（R_1-R_2-）が炭素数１６の脂肪族炭化水素基で、Ｒｆが炭素数８のフロロアルキル基で、ｐが２で、ｑが０で、ｒが１で、ｔが０のものである。

【００９６】

つぎに、（化３７）で示される物質の製造方法を説明する。

α－ブロモステアリン酸３６．３ｇ（０．１０モル）とパーフロロオクチルエタンチオール４８．０ｇ（０．１０モル）と炭酸カリウム１３．８ｇ（０．１０モル）とＭＩＢＫ３００ｍｌを撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに採取し、還流下で４８時間撹拌を続けて反応を行った。反応終了後、この溶液を冷却した後、撹拌しながら４規定の塩酸３０ｍｌを除々に加えてからさらに、酢酸エチル５００ｍｌに溶解し、この溶液を蒸留水でｐＨが７になるまで繰り返し洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。つぎに、溶媒を留去し、反応生成物をメタノール溶液として０℃で再結晶して融点６６℃の白色固体９５ｇを得た。この白色固体はＩＲ、ＧＰＣおよびＦＤ－ＭＳにより、出発原料および副生成物を含まない（化３７）の式で示されるフロロアルキルカルボン酸であることが判明した。

【００９７】

ＩＲ；カルボン酸の１７００ｃｍ$^{-1}$の吸収ピーク有り（図２）

ＧＰＣ；出発原料および副生成物検出されず

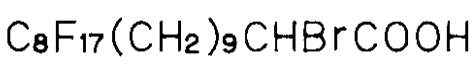
ＦＤ－ＭＳ；ｍ／ｅ　７６３に主ピーク有り

なお、本実施例では一般式（化５）のR_1側の分子鎖が炭素数１６の脂肪族炭化水素基の

場合の製造方法について説明したが、これと鎖長の異なる脂肪族炭化水素基の場合についても出発原料をα－ブロモステアリン酸に代えて、これと鎖長の異なるα－ブロモ脂肪族アルキルカルボン酸を用いることにより同様に製造できる。また、R_1がフロロアルキル基またはフロロアルケニル基の場合についても出発原料をα－ブロモステアリン酸に代えて、例えば（化３８）または（化３９）を用いることにより同様に（化４０）または（化４１）を製造できる。

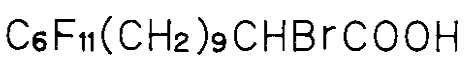
【００９８】

【化３８】



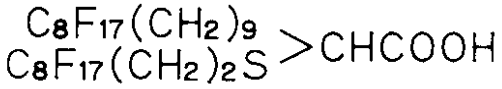
【００９９】

【化３９】



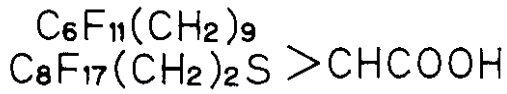
【０１００】

【化４０】



【０１０１】

【化４１】



【０１０２】

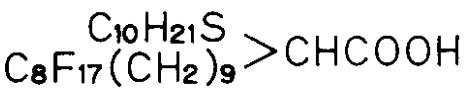
このα－ブロモフロロアルキルカルボン酸はフロロアルキルカルボン酸と赤リンと臭素から合成されたものである（特開平５－３３１４７５号公報）。

【０１０３】

さらに、本実施例では一般式（化５）のｑが０で、ｒが１の物質の製造方法について説明したが、ｑが１で、ｒが０の場合についても出発原料をα－ブロモステアリン酸に代えて、例えば（化３８）を用い、パーフロロオクチルエタンチオールに代えて、例えばデカンチオールを用いることにより同様に（化４２）を製造できる。

【０１０４】

【化４２】



【０１０５】

（実施例３）

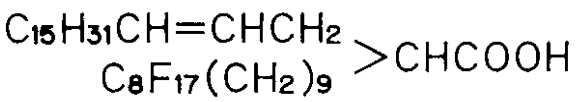
つぎに、本発明の第３の実施例について具体的に説明する。

【０１０６】

本実施例の物質は（化４３）で示されるものである。

【０１０７】

【化４３】



【０１０８】

（化４３）の物質を（化５）の一般式と比較しながら説明すると、R_1が炭素数１５の脂肪族炭化水素基で、R_2が炭素数３のアルケニレン基で、Ｒｆが炭素数８のフロロアルキル基で、ｐが９で、ｑが０で、ｒが０で、ｔが０のものである。

【０１０９】

つぎに、（化４３）で示される物質の製造方法を説明する。

出発原料は（化４４）で示されるα－ブロモフロロアルキルカルボン酸エチルと（化４５）で示される１－オクタデセンである。

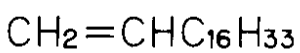
【０１１０】

【化４４】



【０１１１】

【化４５】



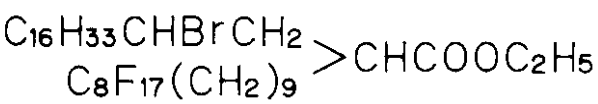
【０１１２】

つぎに、（化４３）で示される物質の製造方法を説明する。

出発原料の（化４４）で示されるα－ブロモフロロアルキルカルボン酸エチル３９１．０ｇ（０．５７モル）とノルマルオクタン５００ｍｌを撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに採取し、還流温度（約１３０℃）に加熱した後、撹拌しながら１－オクタデセン１４４．５ｇ（０．５７モル）と過酸化ジ－ｔ－ブチル（ＤＴＰＯ）５．４ｇの混合液を約３時間で滴下した。ひき続き、還流下で３時間撹拌を続けた後、さらにＤＴＰＯ５．４ｇを溶解したノルマルオクタン１００ｍｌを約２時間で滴下した。さらに、１５時間還流を続けて反応を完結させた。反応終了後、ノルマルオクタンを減圧留去し、つぎに、反応生成物をノルマルヘキサン２リットル溶液として０℃に冷却して沈澱した副生成物を除去した。さらに、ノルマルヘキサンを留去し、反応生成物をメタノール溶液として０℃で再結晶して中間体の（化４６）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステル６４ｇを得た。

【０１１３】

【化４６】



【０１１４】

このフロロアルキルカルボン酸エステル６４ｇ（０．０７モル）を撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに採取し、これに苛性ソーダ４４ｇを溶解した９０％エタノール（蒸留水１０ｖｏｌ．％含有）溶液５００ｍｌを加えて１８時間還流した。この溶液を冷却した後

、撹拌しながら４規定の塩酸３００ｍｌを除々に加えてからさらに、この溶液を７０℃で２時間撹拌した。つぎに、反応生成物を減圧ろ過した後、酢酸エチル５００ｍｌに溶解し、この溶液を蒸留水でｐＨが７になるまで繰り返し洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。つぎに、酢酸エチルを留去し、反応生成物をエタノール溶液として０℃で再結晶して融点６６℃の白色固体５５ｇを得た。この白色固体は^{13}Ｃ－ＮＭＲ、ＩＲ、ＧＰＣおよびＦＤ－ＭＳにより、出発原料、中間体および副生成物を含まない（化４３）の式で示されるフロロアルキルカルボン酸であることが判明した。

【０１１５】

^{13}Ｃ－ＮＭＲ；１２５．５と１２８．０ｐｐｍに二重結合のシグナルを観測

ＩＲ；カルボン酸の１７００ｃｍ$^{-1}$の吸収ピーク有り（図３）

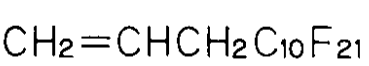
ＧＰＣ；出発原料、中間体および副生成物検出されず

ＦＤ－ＭＳ；ｍ／ｅ　８５５に主ピーク有り

なお、本実施例では一般式（化５）のR_1側の分子鎖が炭素数１８の脂肪族炭化水素基の場合の製造方法について説明したが、これと鎖長の異なる脂肪族炭化水素基の場合についても出発原料を１－オクタデセンに代えて炭素数１８以外の１－オレフィンを用いることにより同様に製造できる。また、R_1側の分子鎖がフロロアルキル基またはフロロアルケニル基の場合についても出発原料を１－オクタデセンに代えて（化４７）または（化４８）を用いることにより同様に（化４９）または（化５０）を製造できる。

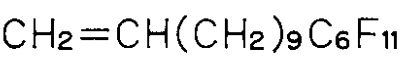
【０１１６】

【化４７】



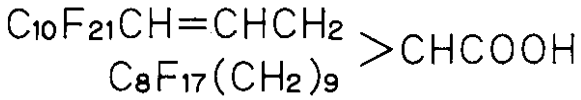
【０１１７】

【化４８】



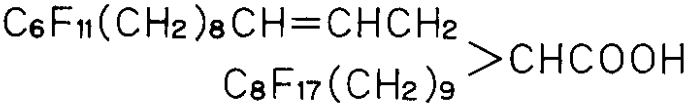
【０１１８】

【化４９】



【０１１９】

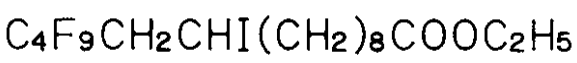
【化５０】



【０１２０】

さらに、本実施例では一般式（化５）のｐが９で、ｔが０の物質の製造方法について説明したが、ｐまたはｔがこれ以外の場合についても出発原料を（化４４）で示されるα－ブロモフロロアルキルカルボン酸エチルに代えて、例えば（化５１）または（化５２）で示されるモノハロ置換フロロアルキルカルボン酸エステルを用いることにより同様に（化５３）または（化５４）を製造できる。

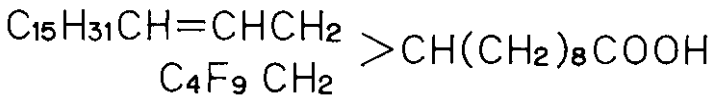
【０１２１】
【化５１】



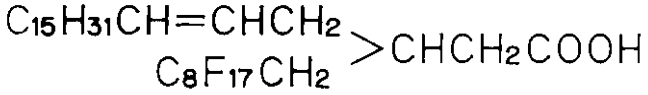
【０１２２】
【化５２】



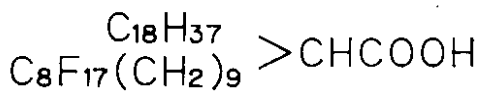
【０１２３】
【化５３】



【０１２４】
【化５４】



【０１２５】
（実施例４）
つぎに、本発明の第４の実施例について具体的に説明する。
【０１２６】
本実施例の物質は（化５５）で示されるものであり、その出発原料は実施例３で得られた（化４３）で示されるフロロアルキルカルボン酸である。
【０１２７】
【化５５】



【０１２８】
（化５５）の物質を（化５）の一般式と比較しながら説明すると、R_1側の分子鎖（R_1-R_2-）が炭素数１８の脂肪族炭化水素基で、Ｒｆが炭素数８のフロロアルキル基で、ｐが９で、ｑが０で、ｒが０で、ｔが０のものである。
【０１２９】
つぎに、（化５５）で示される物質の製造方法を説明する。
パラジウムブラック０．５ｇを採取した撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに、乾燥した高純度窒素を流しながら、（化４３）で示されるフロロアルキルカルボン酸４２．８ｇ（０．０５モル）を溶解したテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）３００ｍｌを連続的に加えた。つぎに、ＴＨＦの液面下に設けたバブラーを通じて高純度水素ガスを流しながら３時間室温で撹拌を続けて反応を完結させた。反応終了後、反応溶液を減圧ろ過し、触媒を除去

した。つぎに、ＴＨＦを留去し、反応生成物をエタノール溶液として、０℃で再結晶して融点４１℃の白色固体４０ｇを得た。この白色固体は^{13}Ｃ－ＮＭＲ、ＩＲ、ＧＰＣおよびＦＤ－ＭＳにより、出発原料および副生成物を含まない（化５５）の式で示されるフロロアルキルカルボン酸であることが判明した。

【０１３０】

^{13}Ｃ－ＮＭＲ；１２５．５と１２８．０ｐｐｍの二重結合のシグナルが消滅

ＩＲ；カルボン酸の１７００ｃｍ$^{-1}$の吸収ピーク有り（図４）

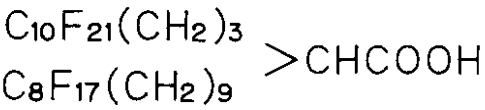
ＧＰＣ；出発原料および副生成物検出されず

ＦＤ－ＭＳ；ｍ／ｅ　８５７に主ピーク有り

なお、本実施例では一般式（化５）のR_1側の分子鎖が炭素数１８の脂肪族炭化水素基の場合の製造方法について説明したが、これと鎖長の異なる脂肪族炭化水素基の場合についても同様に製造できる。また、R_1側の分子鎖がフロロアルキル基またはフロロアルケニル基の場合についても出発原料を（化４３）に代えて、例えば（化４９）または（化５０）を用いることにより同様に（化５６）または（化５７）を製造できる。

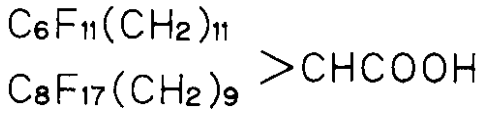
【０１３１】

【化５６】



【０１３２】

【化５７】

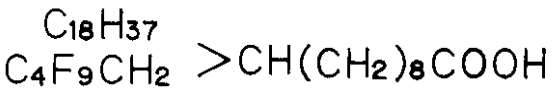


【０１３３】

さらに、本実施例では一般式（化５）のｐが９で、ｔが０の物質の製造方法について説明したが、ｐまたはｔがこれ以外の場合についても出発原料を（化４３）に代えて、例えば（化５３）または（化５４）を用いることにより同様に（化５８）または（化５９）を製造できる。

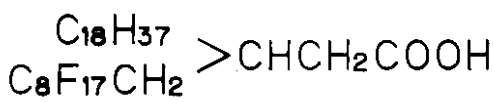
【０１３４】

【化５８】



【０１３５】

【化５９】



【０１３６】

（実施例５）

つぎに、本発明の第５の実施例について具体的に説明する。

【０１３７】

本実施例の物質は実施例４と同じ（化５５）で示されるものであるが、その製造方法が異なる。その出発原料は実施例３で得られた（化４６）で示される中間体のフロロアルキルカルボン酸エステルである。

【０１３８】

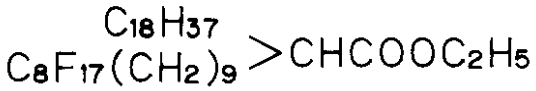
つぎに、（化４６）を出発原料とする（化５５）で示されるフロロアルキルカルボン酸の製造方法を説明する。

【０１３９】

$NaBH_4$（金属水素化物）３．８ｇ（０．１０モル）と無水エタノール３００ｍｌを撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに採取し、還流温度に加熱した後、撹拌しながら（化４６）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステル４６．８ｇ（０．０５モル）を溶解したヘキサン溶液１５０ｍｌを約３時間で滴下した。ひき続き、４時間還流下で撹拌を続けて反応を完結させた。反応終了後、反応溶液に氷冷下で蒸留水１００ｍｌを注意深く滴下して、過剰の金属水素化物を失活させた。つぎに、この溶液に３Ｎ塩酸１００ｍｌを加えて５分間撹拌した後、水層を除去した。これに酢酸エチル３００ｍｌを加え、この溶液を蒸留水でｐＨが７になるまで繰り返し洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。つぎに、酢酸エチルを留去し、反応生成物をアセトン溶液として－１０℃で再結晶して中間体の（化６０）で示されるフロロアルキルカルボン酸エステル３９ｇを得た。

【０１４０】

【化６０】



【０１４１】

このフロロアルキルカルボン酸エステル３９ｇ（０．０４６モル）を撹拌翼を備えた１リットルのフラスコに採取し、これに苛性ソーダ１０ｇを溶解した９０％イソプロピルアルコール（蒸留水１０ｖｏｌ．％含有）溶液３００ｍｌを加えて３時間還流した。この溶液を冷却した後、撹拌しながら４規定の塩酸３００ｍｌを除々に加えてからさらに、この溶液を７０℃で２時間撹拌した。つぎに、反応生成物を減圧ろ過した後、酢酸エチル３００ｍｌに溶解し、この溶液を蒸留水でｐＨが７になるまで繰り返し洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。つぎに、酢酸エチルを留去し、反応生成物をエタノール溶液として０℃で再結晶して融点４１℃の白色固体３５ｇを得た。この白色固体はＩＲ、ＧＰＣおよびＦＤ－ＭＳにより、出発原料、中間体および副生成物を含まない（化５５）の式で示されるフロロアルキルカルボン酸であることが判明した。

【０１４２】

ＩＲ；カルボン酸の１７００ｃｍ$^{-1}$の吸収ピーク有り

ＧＰＣ；出発原料、中間体および副生成物検出されず

ＦＤ－ＭＳ；ｍ／ｅ　８５７に主ピーク有り

（実施例６）

つぎに、本発明の撥水剤の金属基材への適用について具体的に説明する。

【０１４３】

本実施例の基材には表面最大粗さ（Ｒｍａｘ．）が３～４μｍの平滑アルミ材を用いた。この基材に本発明の撥水剤を１ｃｍ^{2}当り１μｇの存在量となるように塗布した試験片についてそれぞれ撥水性と撥油性を調べた。撥水性は蒸留水の１μｌを注射針の先端から水平に設置した試験片表面に移着させ、直ちに水と試験片との接触角を測定することにより調べた。試験結果は撥水性を４等級に分類し、１２０°以上をＡ級、１１０～１１９°をＢ級、１００～１０９°をＣ級、１００°未満をＤ級とした。撥油性はＡＡＴＣＣ　１１

８－１９９２の標準試験法に準拠した方法で調べ、試験結果は撥油性を０．０（最小）～８．０（最大）の等級に分類した。これらの試験結果を（表１）に示す。

【０１４４】

【表１】

	撥水剤		撥水性（級）	撥油性（級）
実施例	(化27)	$\begin{matrix}C_8F_{17}(CH_2)_2S\\C_8F_{17}CH_2\end{matrix}>CH(CH_2)_8COOH$	B	4.0
	(化33)	$\begin{matrix}C_{10}H_{21}S\\C_8F_{17}CH_2\end{matrix}>CH(CH_2)_8COOH$	B	2.0
	(化36)	$\begin{matrix}C_8F_{17}(CH_2)_2S\\C_8F_{17}CH_2\end{matrix}>CHCH_2COOH$	B	5.0
	(化37)	$\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_8F_{17}(CH_2)_2S\end{matrix}>CHCOOH$	B	1.0
	(化41)	$\begin{matrix}C_6F_{11}(CH_2)_9\\C_8F_{17}(CH_2)_2S\end{matrix}>CHCOOH$	B	3.5
	(化42)	$\begin{matrix}C_{10}H_{21}S\\C_8F_{17}(CH_2)_9\end{matrix}>CHCOOH$	B	2.5
	(化43)	$\begin{matrix}C_{15}H_{31}CH=CHCH_2\\C_8F_{17}(CH_2)_9\end{matrix}>CHCOOH$	A	1.5
	(化49)	$\begin{matrix}C_{10}F_{21}CH=CHCH_2\\C_8F_{17}(CH_2)_9\end{matrix}>CHCOOH$	A	4.0
	(化53)	$\begin{matrix}C_{15}H_{31}CH=CHCH_2\\C_4F_9CH_2\end{matrix}>CH(CH_2)_8COOH$	A	0.5
	(化54)	$\begin{matrix}C_{15}H_{31}CH=CHCH_2\\C_8F_{17}CH_2\end{matrix}>CHCH_2COOH$	A	1.0
	(化55)	$\begin{matrix}C_{18}H_{37}\\C_8F_{17}(CH_2)_9\end{matrix}>CHCOOH$	A	1.5
	(化57)	$\begin{matrix}C_6F_{11}(CH_2)_{11}\\C_8F_{17}(CH_2)_9\end{matrix}>CHCOOH$	A	3.0
	(化58)	$\begin{matrix}C_{18}H_{37}\\C_4F_9CH_2\end{matrix}>CH(CH_2)_8COOH$	A	0.5
	(化59)	$\begin{matrix}C_{18}H_{37}\\C_8F_{17}CH_2\end{matrix}>CHCH_2COOH$	A	1.0
比較例	(化3)の化合物例	$[C_8F_{17}(CH_2)_2S]_2C(CH_3)COOH$	C	5.0
	未処理		D	0.0

【０１４５】

（表１）より、本発明の撥水剤はいずれも平滑アルミ材に高い撥水性を付与しつつ、撥油性を０．５（低い）～５．０（高い）と幅広く種々に変化させることができる。

【０１４６】

（実施例７）
つぎに、本発明の撥水剤の繊維基材への適用について具体的に説明する。
【０１４７】
本実施例の基材には１００％綿布を用いた。この基材に本発明の撥水剤を布重量の０．１％となるように塗布した試験片についてそれぞれ撥水性と撥油性を調べた。撥水性はＪＩＳ　Ｌ１０９２　スプレー試験法に準拠した方法で調べ、試験結果は撥水性を０（最小）～１００（最大）の点数に分類した。撥油性はＡＡＴＣＣ　１１８－１９９２の標準試験法に準拠した方法で調べ、試験結果は撥油性を０．０（最小）～８．０（最大）の等級に分類した。これらの試験結果を（表２）に示す。
【０１４８】
【表２】

	撥水剤		撥水性（点）	撥油性（級）
実施例	（化27）	$C_8F_{17}(CH_2)_2S>CH(CH_2)_8COOH$ $C_8F_{17}CH_2$	100	5.0
	（化33）の誘導体	$C_{10}H_{21}S>CH(CH_2)_8COCl$ $C_8F_{17}CH_2$	100	2.0
	（化36）の誘導体	$C_8F_{17}(CH_2)_2S>CH(CH_2)_2OH$ $C_8F_{17}CH_2$	100	6.0
	（化37）の誘導体	$C_{16}H_{33}>CHCONH_2$ $C_8F_{17}(CH_2)_2S$	100	1.5
	（化41）の誘導体	$C_6F_{11}(CH_2)_9>CHCH_2NH_2$ $C_8F_{17}(CH_2)_2S$	100	4.0
	（化42）の誘導体	$C_{10}H_{21}S>CHCOCl$ $C_8F_{17}(CH_2)_9$	100	2.5
	（化43）	$C_{15}H_{31}CH=CHCH_2>CHCOOH$ $C_8F_{17}(CH_2)_9$	100	2.0
	（化49）の誘導体	$C_{10}F_{21}CH=CHCH_2>CHCOCl$ $C_8F_{17}(CH_2)_9$	100	4.5
	（化53）の誘導体	$C_{15}H_{31}CH=CHCH_2>CH(CH_2)_9OH$ $C_4F_9CH_2$	100	1.0
	（化54）の誘導体	$C_{15}H_{31}CH=CHCH_2>CHCH_2CONH_2$ $C_8F_{17}CH_2$	100	1.5
	（化55）の誘導体	$C_{18}H_{37}>CHCH_2NH_2$ $C_8F_{17}(CH_2)_9$	100	2.0
	（化57）	$C_6F_{11}(CH_2)_{11}>CHCOOH$ $C_8F_{17}(CH_2)_9$	100	4.0
	（化58）の誘導体	$C_{18}H_{37}>CH(CH_2)_8COCl$ $C_4F_9CH_2$	100	1.0
	（化59）の誘導体	$C_{18}H_{37}>CH(CH_2)_2OH$ $C_8F_{17}CH_2$	100	1.5
比較例	（化3）の化合物例	$[C_8F_{17}(CH_2)_2S]_2C(CH_3)COOH$	90	6.0
	未処理		0	0.0

【０１４９】
（表２）より、本発明の撥水剤はいずれも綿布に高い撥水性を付与しつつ、撥油性を１．０（低い）～６．０（高い）と幅広く種々に変化させることができる。
【０１５０】
【発明の効果】
以上の説明から明かなように、本発明のフロロアルキルカルボン酸とその誘導体は同一分子内に一方がフロロアルキル基またはフロロアルケニル基で、他方が脂肪族炭化水素基、

フロロアルキル基またはフロロアルケニル基である分子鎖と極性基を有し、この分子鎖のいずれか一方にのみ１個のイオウ原子を含有するか、もしくはイオウ原子を含有しない分子構造であり、これらの各基と結合するアルキレン基の炭素数を幅広く変化させることができるため、高い撥水性を付与しつつ、撥油性または親油性を種々に変化させ得る撥水剤としての応用やフロロケミカル工業の原料、中間体として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

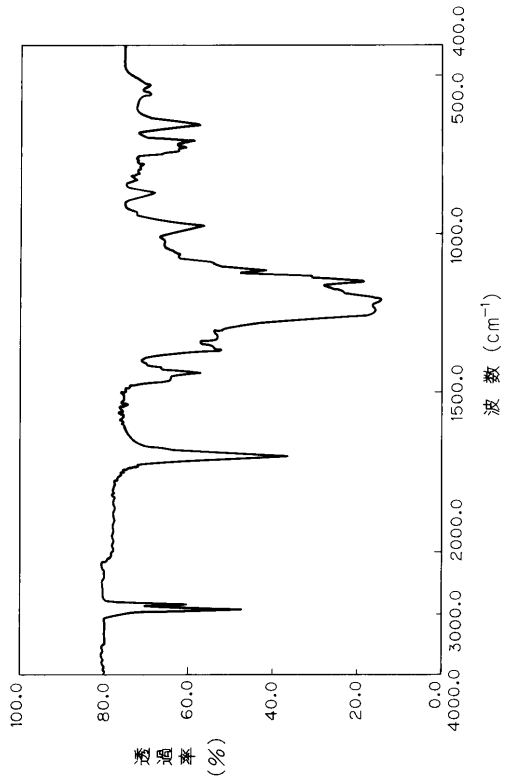
【図１】（実施例１）で示されるフロロアルキルカルボン酸の赤外分光分析の結果を示す図

【図２】（実施例２）で示されるフロロアルキルカルボン酸の赤外分光分析の結果を示す図

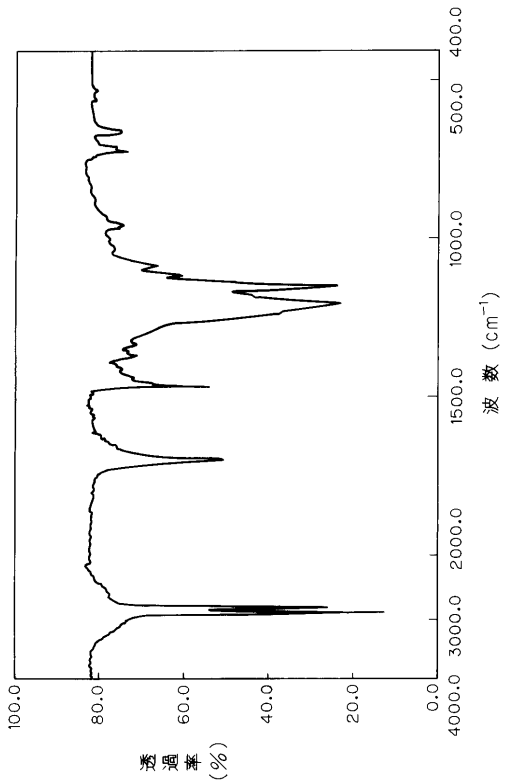
【図３】（実施例３）で示されるフロロアルキルカルボン酸の赤外分光分析の結果を示す図

【図４】（実施例４）で示されるフロロアルキルカルボン酸の赤外分光分析の結果を示す図

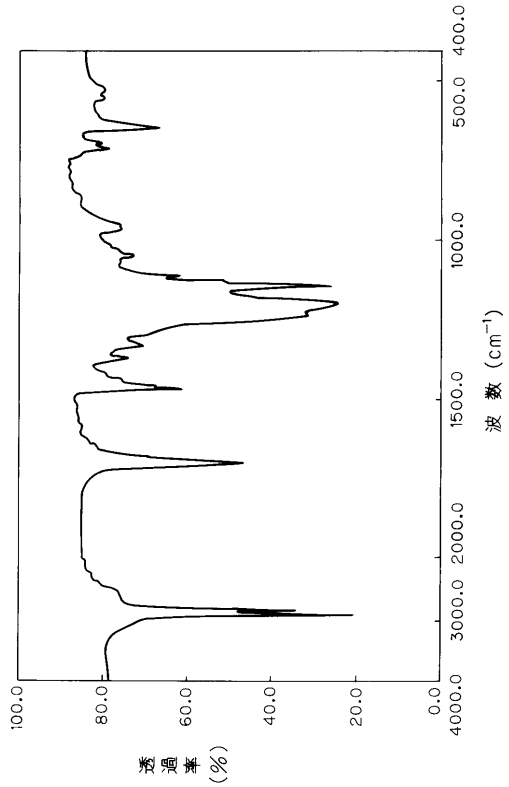
【図１】



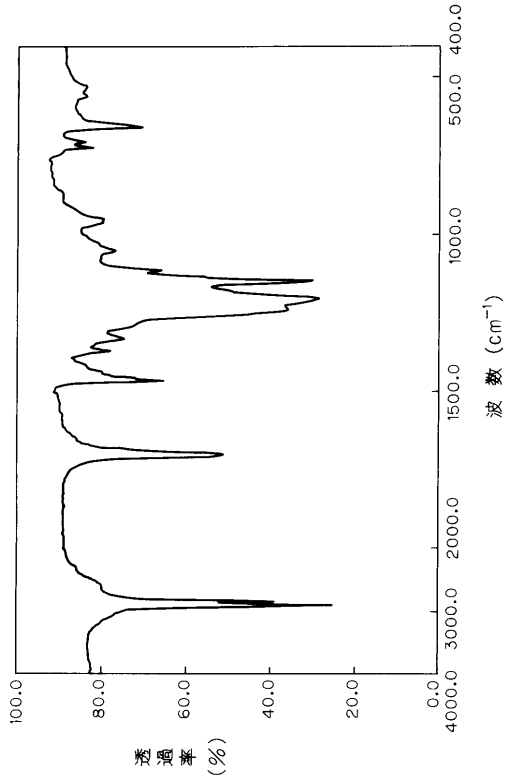
【図２】



【図３】


100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
透過率（%）
4000.0
3000.0
2000.0
1500.0
1000.0
500.0
400.0
波数（cm⁻¹）

【図４】


100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
透過率（%）
4000.0
3000.0
2000.0
1500.0
1000.0
500.0
400.0
波数（cm⁻¹）

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
C09K	3/18	C09K	3/18	102
D06M	13/213	D06M	13/213	

(56)参考文献 特開昭48－43096（JP，A）
特開昭54－97589（JP，A）
特開昭61－44842（JP，A）
特開昭61－107529（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，DB名)
C07C 53/00
C07C 51/00
C07C 57/00
C07C323/00CA(STN)
REGISTRY(STN)